

Abstract of Japanese Patent Kokai (Laid-Open)

Patent Laid-Open No. 6-184424

Laid-Open date : July 5, 1994

Request for Examination : None

Patent Application No. 4-338853

Application date : December 18, 1992

Inventor(s) : Masaya Okamoto, et al

Applicant : Idemitsu Petroleum Chemical Co., Ltd.

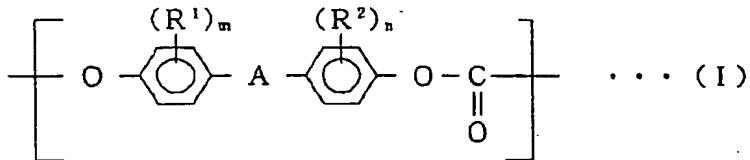
Title of the invention : Polycarbonate resin composition

(Names of individuals and corporation have been translated phonetically)

【Object】 To develop a polycarbonate resin composition with excellent transparency without impairing mechanical properties such as impact strength.

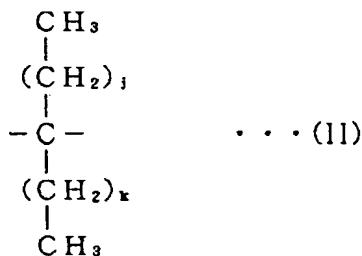
【Claim 1】 A polycarbonate resin composition comprising 40 to 95% by weight of (A) a polycarbonate polymer of viscosity average molecular weight 10,000 to 50,000, having repeating unit (I) represented by the general formula (I) ;

【Chemical 1】



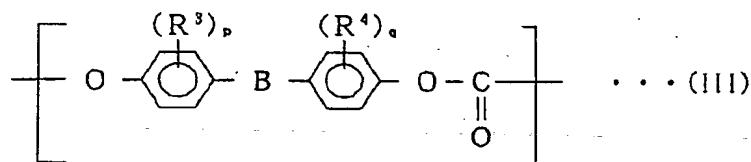
wherein each R¹ and R² are a halogen atom, an alkyl group having 1 to 8 carbon atoms or an aryl group having 6 to 15 carbon atoms and each m and n are an integer of 0 to 4 and each the same or different value and A is an alkylidene group represented by general formula (II) ;

【Chemical 2】



wherein j is an integer of 0 to 6 and k is an integer of 7 to 20,
and repeating unit II represented by the general formula (III);

[Chemical 3]



wherein each R^3 and R^4 are a halogen atom, an alkyl group having 1 to 8 carbon atoms or an aryl group having 6 to 15 carbon atoms and each p and q are an integer of 0 to 4 and each the same or different value, and B is an alkylidene group having 1 to 15 carbon atoms, an alkylene group having 1 to 15 carbon atoms, an arylene group having 6 to 15 carbon atoms, an arylalkylene group having 7 to 15 carbon atoms, $\cdot\text{O}\cdot$, $\cdot\text{S}\cdot$, $\cdot\text{SO}_2\cdot$, $\cdot\text{CO}\cdot$ or a single bond, and a proportion of repeating unit I to the sum total of repeating units I and II is 0.5 to 80 mol%, and 60 to 5% by weight of (B) glass, a difference (absolute value) between a refractive index of (A) polycarbonate polymer and a refractive index of (B) glass being 0.01 or below.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-184424

(43)公開日 平成6年(1994)7月5日

(51)Int.Cl.⁵

C 08 L 69/00
C 08 K 7/20

識別記号

KKN
9363-4 J
7242-4 J

府内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全10頁)

(21)出願番号 特願平4-338853

(22)出願日 平成4年(1992)12月18日

(71)出願人 000183657

出光石油化学株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72)発明者 岡本 正哉

千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光石油
化学株式会社内

(72)発明者 中江 貢

千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光石油
化学株式会社内

(74)代理人 弁理士 大谷 保

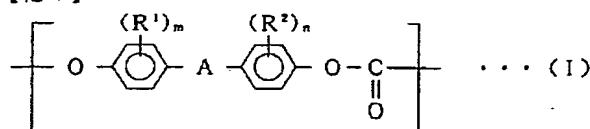
(54)【発明の名称】 ポリカーボネート樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 耐衝撃強度などの機械的性質を損なわずに、
透明性に優れたポリカーボネート樹脂組成物を開発すること。

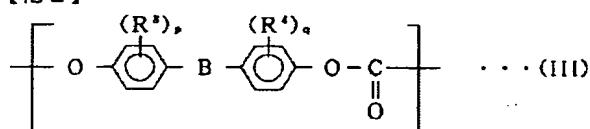
【構成】 (A)一般式(I)

【化1】



(式中の各記号は明細書に定義した通りである。)で表される繰返し単位I及び一般式(I)

【化2】

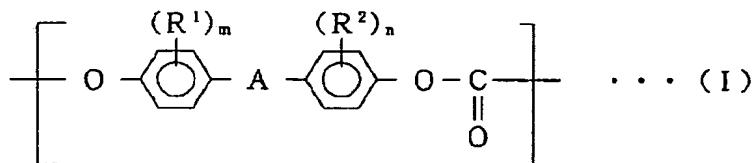


(式中の各記号は明細書に定義した通りである。)で表される繰返し単位IIからなり、かつ繰返し単位Iの割合及び粘度平均分子量が特定されたポリカーボネート重合

体及び(B)ガラスからなり、(A)ポリカーボネート重合体の屈折率と(B)ガラスの屈折率との差(絶対値)が、0.01以下であるポリカーボネート樹脂組成物である。

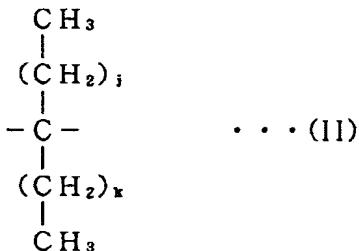
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 一般式 (I)



[式中、 R^1 および R^2 はそれぞれハロゲン原子、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基または炭素数 6 ~ 15 のアリール基を示す。 m および n はそれぞれ 0 ~ 4 の整数であり、それと同じであっても異なる数値であってもよい。A は、一般式 (II)

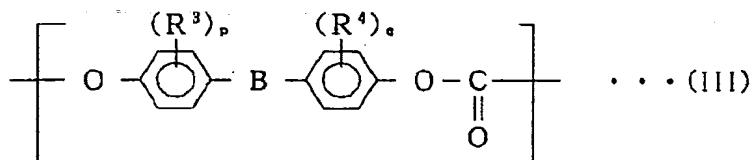
【化 2】



【化 1】

(式中、 j は 0 ~ 6 の整数であり、 k は 7 ~ 20 の整数である。) で表されるアルキリデン基を示す。] で表される繰返し単位 I 及び一般式 (III)

【化 3】



[式中、 R^3 および R^4 はそれぞれハロゲン原子、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基または炭素数 6 ~ 15 のアリール基を示す。 p および q はそれぞれ 0 ~ 4 の整数であり、それと同じであっても異なる数値であってもよい。B は、炭素数 1 ~ 15 のアルキリデン基、炭素数 1 ~ 15 のアルキレン基、炭素数 6 ~ 15 のアリーレン基、炭素数 7 ~ 15 のアリールアルキレン基、 $- \text{O} -$ 、 $- \text{S} -$ 、 $- \text{SO}_2 -$ 、 $- \text{CO} -$ または単結合を示す。] で表される繰返し単位 II からなり、かつ繰返し単位 I の割合が繰返し単位 I 及び繰返し単位 II の合計に対して 0.5 ~ 80 モル% であって、その粘度平均分子量が 10,000 ~ 50,000 であるポリカーボネート重合体 40 ~ 95 重量 % 及び (B) ガラス 60 ~ 5 重量 % からなり、(A) ポリカーボネート重合体の屈折率と (B) ガラスの屈折率との差 (絶対値) が、0.01 以下であることを特徴とするポリカーボネート樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はポリカーボネート樹脂組成物に関するものであり、さらに詳しくは、耐衝撃強度などの機械的性質を損なわずに、透明性に優れ、光学部品、機械部品、電気・電子部品、自動車部品などの成形に好適に用

いられるポリカーボネート樹脂組成物に関するものである。

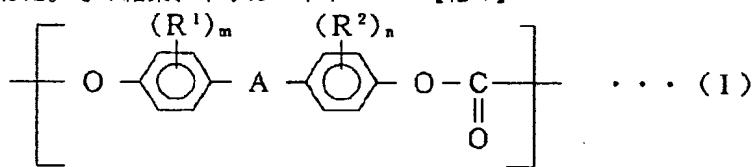
【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 ポリカーボネート樹脂は機械的強度、電気的特性、透明性などに優れ、エンジニアリングプラスチックとして、電気・電子機器分野、自動車分野等様々な分野において幅広く使用されている。このような特性を有するポリカーボネート樹脂は、剛性及び寸法安定性を向上させるためにガラス纖維を添加したガラス纖維強化ポリカーボネート樹脂がよく知られている。しかしながら、ポリカーボネート樹脂は、ガラス纖維を添加することにより、透明性が大幅に低下し、不快な半透明又はもやもやした状態の外観を呈する欠点を有する。これは、ポリカーボネート樹脂とガラス纖維との屈折率 (nD) の違いに起因するものである。ポリカーボネート樹脂の屈折率は約 1.585 であり、ガラス纖維強化樹脂に広く用いられている

“E” ガラスの屈折率は約 1.545 であり、かなりの差異がある。この欠点を改良する方法としては、例えば、特開昭 49-47408 号公報に開示されているように、ガラスとして、ECR ガラス ($nD = 1.579$) を用いることにより、かなりの改善がみられるが、未だ充

分ではない。また、特公昭62-1338号公報に開示されているように、ガラスの主成分であるSiO₂に屈折率を向上させる効果のあるZrO₂やTiO₂を添加した特殊なガラス繊維を用い、ポリカーボネート樹脂とブレンドしている。しかしながら、TiO₂を多量に配合することによって、ガラスが茶色に着色するという問題がある。また、ガラスに、ZrO₂やTiO₂を添加することにより高価になる難点がある。

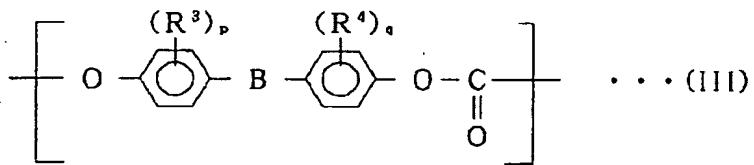
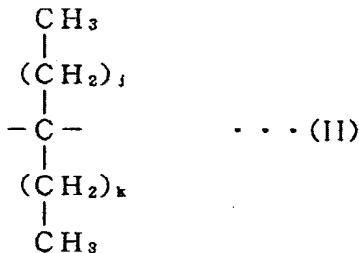
【0003】そこで、本発明者らは、従来法の欠点を解消して、透明性に優れたポリカーボネート樹脂組成物を開発すべく鋭意研究を重ねた。その結果、ポリカーボネ



【0005】〔式中、R¹およびR²はそれぞれハロゲン原子、炭素数1～8のアルキル基または炭素数6～15のアリール基を示す。mおよびnはそれぞれ0～4の整数であり、それぞれ同じであっても異なる数値であつてもよい。Aは、一般式(II)〕

【0006】

【化5】



【0009】〔式中、R³およびR⁴はそれぞれハロゲン原子、炭素数1～8のアルキル基または炭素数6～15のアリール基を示す。pおよびqはそれぞれ0～4の整数であり、それぞれ同じであっても異なる数値であつてもよい。Bは、炭素数1～15のアルキリデン基、炭素数1～15のアルキレン基、炭素数6～15のアリーレン基、炭素数7～15のアリールアルキレン基、-O-、-S-、-SO₂-、-CO-または単結合を示す。〕で表される繰返し単位Iからなり、かつ繰返し単位Iの割合が繰返し単位I及び繰返し単位IIの合計に対して0.5～80モル%であって、その粘度平均分子量が10,000～50,000であるポリカーボネート重合体

ートのコモノマーとして、特定の脂肪族鎖を導入したビスフェノールを用いることによって、任意の量の該脂肪族鎖を導入したポリカーボネート構造を骨格部に有する変性ポリカーボネート及びガラス、あるいはこれらにポリカーボネート樹脂を配合してなる樹脂組成物によって、目的とする性状を備えたポリカーボネート樹脂組成物が得られることを見出した。本発明はかかる知見に基いて完成したものである。すなわち、本発明は、(A)

一般式(I)

【0004】

【化4】

【0007】〔式中、jは0～6の整数であり、kは7～20の整数である。〕で表されるアルキリデン基を示す。〕で表される繰返し単位I及び一般式(III)

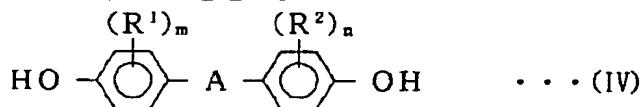
【0008】

【化6】

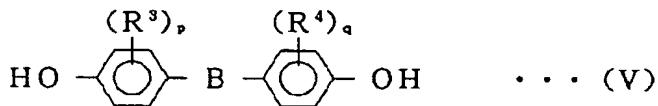
40～95重量%及び(B)ガラス60～5重量%からなり、(A)ポリカーボネート重合体の屈折率と(B)ガラスの屈折率との差(絶対値)が、0.01以下であることを特徴とするポリカーボネート樹脂組成物を提供するものである。

【0010】本発明のポリカーボネート樹脂組成物を構成する(A)成分のポリカーボネート重合体は、前記一般式(I)で表される繰返し単位I及び前記一般式(II)で表される繰返し単位IIを主鎖とするポリカーボネート重合体である。このポリカーボネート重合体は、前記一般式(I)で表される繰返し単位Iの割合が、繰返し単位Iと繰返し単位IIとの合計に対して、0.5～80

モル%、好ましくは1~50モル%である。この割合が0.5モル%未満では、流動性の向上が見られない。また、80モル%を超えると、機械的強度が低下して好ましくない。そして、その粘度平均分子量が10,000~50,000、好ましくは15,000~40,000である。この粘度平均分子量が10,000未満では、機械的強度が低下し好ましくない。また、50,000を超える



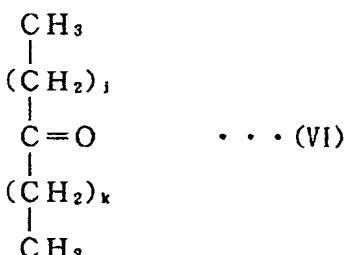
【0013】(式中、R¹、R²、m、nおよびAは前記と同じである。)で表されるビスフェノール(i)及び繰返し単位IIに対しては、一般式(V)



【0015】(式中、R³、R⁴、p、qおよびBは前記と同じである。)で表されるビスフェノール(ii)が用いられる。前記の一般式(IV)で表されるビスフェノール(i)としては、対応するフェノール類と一般式(VI)

【0016】

【化9】



【0017】(式中、jおよびkは前記と同じである。)で表されるケトン類とを縮合させることにより製造することができる。該フェノール類としては、例えば、フェノール；クレゾール；2,6-ジメチルフェノール；2,6-ジクロロフェノール；2,6-ジブロモフェノール；o-フェニルフェノール；2,6-ジフェニルフェノールなどが挙げられ、これらは単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0018】また、前記一般式(VI)で表されるケトン類としては、例えば、2-ドデカノン、2-トリデカノン、2-テトラデカノン、3-テトラデカノン、2-ペンタデカノン、2-ヘキサデカノン、3-ヘキサデカノン、2-ヘプタデカノン、2-オクタデカノン、3-オクタデカノン、2-ウンデカノン、3-ウンデカノンなどが挙げられる。これらのケトン類は対応するオレフィンを酸化することにより容易に得られる。

【0019】前記のフェノール類とケトン類との縮合反応には、触媒として、塩化水素ガス、濃塩酸、硫酸など

と、流動性が低下し、成形性が悪くなる。

【0011】このような特性を有するポリカーボネート重合体は、原料のビスフェノールとして、繰返し単位Iに対しては、一般式(IV)

【0012】

【化7】

【0014】

【化8】

が用いられるが、これらの中で塩化水素ガスが特に好ましい。この際、助触媒として、メルカプト酢酸、3-メルカプトプロピオン酸、ドデシルチオール、塩化カルシウム、ホウ酸、硫化水素などを用いるのが有利である。これらの助触媒の中ではメルカプト酢酸、3-メルカプトプロピオン酸、ドデシルチオールが好適である。そして、該フェノール類とケトン類の使用割合については、フェノール類/ケトン類モル比が通常2/1~10/1、好ましくは3/1~6/1になるように両成分が用いられる。また、反応温度は通常10~100°C、好ましくは20~60°Cの範囲で選ばれ、反応時間は通常0.5~200時間、好ましくは1~100時間程度である。反応終了液から、目的のビスフェノール(i)を精製回収する方法については、特に制限はないが、例えば、次に示す操作を施すことにより、精製ビスフェノール(i)を回収することができる。すなわち、反応終了液を50~90°Cの温水で1~10回程度、好ましくは60~90°Cの温水で2~5回程度洗浄したのち、冷却して固形物を析出させ、次いで、温ヘキサンで洗浄後、10~25mmHg、210°C以下、好ましくは15~20mmHg、200°C以下の条件で減圧蒸留して、未反応フェノール類を留去させることにより、目的のビスフェノール(i)が得られる。また、必要ならば適当な溶剤を用いて再結晶してさらに精製してもよい。

【0020】このようにして得られるビスフェノール(i)としては、具体的には、例えば、2,2-ビス(4-ヒドロキシルフェニル)デカン；2,2-ビス(4-ヒドロキシルフェニル)ドデカン；2,2-ビス(4-ヒドロキシルフェニル)テトラデカン；2,2-ビス(4-ヒドロキシルフェニル)ヘキサデカン；2,2-ビス(4-ヒドロキシルフェニル)オクタデカン；2,2-ビス(4-ヒドロキシルフェニル)エイコサ

ン；2, 2-ビス(4-ヒドロキシルフェニル)ドコサン；3, 3-ビス(4-ヒドロキシルフェニル)ドекан；3, 3-ビス(4-ヒドロキシルフェニル)ヘキサデカン；3, 3-ビス(4-ヒドロキシルフェニル)オクタデカン等及びこれらの芳香族ハロゲン置換化合物が挙げられる。これらのビスフェノールは、それぞれ単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0021】一方、前記一般式(V)で表されるビスフェノール(ii)としては、特に、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン【通称：ビスフェノールA】が好適である。ビスフェノールA以外のビスフェノールとしては、例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン；ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン；ビス(4-ヒドロキシフェニル)ナフチルメタン；ビス(4-ヒドロキシフェニル)- (4-イソプロピルフェニル)メタン；ビス(3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)メタン；ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン；1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン；1-ナフチル-1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン；1-フェニル-1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン；1, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン；2-メチル-1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン；2, 2-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン；1-エチル-1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン；2, 2-ビス(3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン；2, 2-ビス(3, 5-ジブロモ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン；2, 2-ビス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン；2, 2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン；2, 2-ビス(3-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン；1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン；2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン；2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン；4-メチル-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン；1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン；1, 1-ビス(3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン；2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン；4, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン；2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ノナン；1, 10-ビス(4-ヒドロキシフェニル)デカン；1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロデカンなどのジヒドロキシアリールアルカン類、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン；ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン；ビス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)スルホンなどのジヒドロキシアリールスルホン類、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル；ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)エーテルなどのジヒドロキシアリールエーテル類、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン；3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノンなどのジヒドロキシアリールケトン類、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド；ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)スルフィド；ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルフィドなどのジヒドロキシアリールスルフィド類、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシドなどのジヒドロキシアリールスルホキシド類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルなどのジヒドロキシジフェニル類などが挙げられる。また、該一般式(V)で表されるビスフェノール(ii)以外に、ヒドロキノン、レゾルシノール、メチルヒドロキノンなどのジヒドロキシベンゼン類、1, 5-ジヒドロキシナフタレン；2, 6-ジヒドロキシナフタレンなどのジヒドロキシナフタレン類なども用いることができる。これらのビスフェノールは、それぞれ単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0022】本発明において、ポリカーボネート重合体は、通常のポリカーボネートの製造において慣用されている方法、例えば、ホスゲンまたはホスゲン誘導体を使用する界面重縮合法およびエステル交換法(溶融法)などを用いて製造することができるが、これらの中では、界面重縮合法が好ましい。ホスゲンまたはホスゲン誘導体を用いる界面重縮合法としては、例えば、予めビスフェノール(i)のポリカーボネートオリゴマーまたはビスフェノール(ii)のポリカーボネートオリゴマーをビスフェノールとホスゲンまたはホスゲン誘導体とから合成しておき、これらのオリゴマーの不活性有機溶剤溶液と、ビスフェノール(i)と(ii)とを所定の割合で含有するアルカリ水溶液とを反応させる方法、およびビスフェノール(i)と(ii)とを所定の割合で含有するアルカリ水溶液と不活性有機溶剤との混合液にホスゲンまたはホスゲン誘導体を加えて反応させる方法などが挙げられるが、これらの中では、前者のオリゴマー法が好適である。前記ホスゲンまたはホスゲン誘導体としては、ホスゲンをはじめトリホスゲン、プロモホスゲン、ビス(2, 4, 6-トリクロロフェニル)カーボネート、ビス(2, 4-ジクロロフェニル)カーボネート、ビス(2-シアノフェニル)カーボネート、クロロギ酸トリクロロメチルなどが挙げられる。

【0023】次に、オリゴマー法により(A)成分のポリカーボネート重合体を製造する方法について説明する。先ず、アルカリ金属水酸化物の水溶液に該ビスフェノール(i)または(ii)を溶解させ、ビスフェノールのアルカリ水溶液を調整する。次いで、このアルカリ水溶液と不活性有機溶剤との混合液にホスゲンまたはホスゲン誘導体を導入して、ビスフェノール(i)または(ii)

のポリカーボネートオリゴマーを合成する。この際、該アルカリ水溶液のアルカリ濃度は1～15重量%の範囲が好ましく、また有機相と水相との容積比は5：1～1：7、好ましくは2：1～1：4の範囲にあるのが望ましい。反応温度は水浴冷却し、通常0～50°C、好ましくは5～40°Cの範囲で選ばれ、反応時間は15分ないし4時間、好ましくは30分ないし2時間程度である。このようにして得られたポリカーボネートオリゴマーの重合度は、通常20以下、好ましくは2～10程度である。

【0024】次いで、このようにして得られたポリカーボネートオリゴマーを含む有機相に、所望により不活性有機溶剤を加え、これとビスフェノール(i)と(ii)とを所定の割合で含むアルカリ水溶液とを接触させて、通常0～50°C、好ましくは5～40°Cの範囲の温度において、10分ないし6時間程度界面重縮合させる。この際、該アルカリ水溶液のアルカリ濃度は1～15重量%が好ましく、また有機相と水相との容積比は7：1～1：2、好ましくは4：1～1：1の範囲にあるのが望ましい。そして、ビスフェノールと該オリゴマーとの割合は、ビスフェノール／オリゴマーのクロロホーメート基モル比が、通常0.4～0.55、好ましくは0.45～0.5になるように選ばれる。また、アルカリ金属水酸化物とオリゴマーとの割合は、アルカリ金属水酸化物／オリゴマーのクロロホーメート基モル比が、通常1.0～2.0、好ましくは1.2～1.7になるように選ばれる。さらに、この反応において、所望に応じ末端停止剤や触媒を用いることができる。末端停止剤の使用量は、末端停止剤／オリゴマーのクロロホーメート基モル比が、通常0.02～0.20、好ましくは0.04～0.17になるように選ばれる。一方、触媒の使用量は、触媒／オリゴマーのクロロホーメート基モル比が、通常 1.0×10^{-3} ～ 10.0×10^{-3} 、好ましくは 1.0×10^{-3} ～ 5.0×10^{-3} になるように選ばれる。

【0025】前記のポリカーボネート重合体の製造において用いられるアルカリ金属の水酸化物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化セシウムなどが挙げられる。これらの中では、水酸化ナトリウムと水酸化カリウムが好適である。また、不活性有機溶剤としては、各種のものがある。例えば、ジクロロメタン(塩化メチレン)；クロロホルム；1,1-ジクロロエタン；1,2-ジクロロエタン；1,1,1-トリクロロエタン；1,1,2-トリクロロエタン；1,1,1,2-テトラクロロエタン；ペンタクロロエタン、クロロベンゼンなどの塩素化炭化水素や、アセトフェノンなどが挙げられる。これらの有機溶剤はそれぞれ単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせて用いてもよい。これらの中では、特に塩化メチレンが好適である。

【0026】そして、末端停止剤としては、各種のものを用いることができる。具体的には一価フェノールとして、例えば、フェノール、p-クレゾール、p-t-ブチルフェノール、p-t-オクチルフェノール、p-クミルフェノール、p-ブロモフェノール、トリブロモフェノール、ノニルフェノールなどが挙げられる。触媒も、各種のものを用いることができる。具体的には、四級アンモニウム塩、四級ホスホニウム塩あるいは三級アミンなどで、例えば、四級アンモニウム塩としては、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド、トリブチルベンジルアンモニウムクロライド、トリオクチルメチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムブロマイドなどが挙げられる。また、四級ホスホニウム塩としては、例えば、テトラブチルホスホニウムクロライド、テトラブチルホスホニウムブロマイドなどが、そして、三級アミンとしては、例えば、トリエチルアミン、トリブチルアミン、N,N-ジジメチルシクロヘキシリジン、ピリジン、ジメチルアニリンなどが挙げられる。このようにして生成したポリマーは、通常の方法に従って回収操作を行うことにより、(A)成分のポリカーボネート重合体を得ることができる。

【0027】一方、本発明のポリカーボネート樹脂組成物を構成する(B)成分のガラスとしては、様々な種類あるいは形態のものを充当することができる。例えば、ガラス纖維、ガラスピーズ、ガラスフレーク、ガラスパウダー等を用いることができる。これらは、それぞれ単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。これらの中で、樹脂強化用に広く用いられているガラス纖維は、含アルカリガラス、低アルカリガラス、無アルカリガラスのいずれであってもよい。また、その纖維長は0.1～8mm、好ましくは0.3～6mmであつて、纖維径は0.1～30μm、好ましくは0.5～25μmである。そして、このガラス纖維の形態は、特に制限はなく、例えば、ロービング、ミルドファイバー、チョップドストランド等各種のものが挙げられる。これらのガラス纖維は単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。これらのガラス材には、樹脂との親和性を高めるために、アミノシラン系、エポキシシラン系、ビニルシラン系、メタクリルシラン系等のシラン系カップリング剤、クロム錯化合物あるいはホウ素化合物等で表面処理されたものであってもよい。このようなガラス材としては、屈折率が1.560～1.585となるガラスが好ましく、市販のものとしては、例えば、旭ファイバーグラス(株)製のE.C.Rガラス(ガラスファイバー、nD = 1.579)がある。

【0028】本発明の樹脂組成物は、前記の成分(A)及び成分(B)からなるものであり、それらの各成分の配合割合は、(A)成分であるポリカーボネート重合体

40~95重量%、好ましくは50~90重量%及び(B)成分であるガラス60~5重量%、好ましくは50~10重量%である。ここで、(B)成分のガラスの配合量が5重量%未満では、剛性の向上が不十分であり、寸法安定性が低下する。また、60重量%を超えると、樹脂の混練が困難ないし不可能となり好ましくない。なお、本発明の樹脂組成物において、(A)成分のポリカーボネート重合体は、単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。また、(A)成分のポリカーボネート重合体は、nDを1.585から1.560程度まで変えることができる。そして、本発明の樹脂組成物においては、屈折率の差を0.01以下に調整するために、(A)成分のポリカーボネート重合体には、市販のポリカーボネートを0~85重量%の範囲で混合することもできる。本発明においては、(A)成分のポリカーボネート重合体を用いることによんて、(A)成分のポリカーボネート重合体の屈折率とガラスの屈折率との差(絶対値)を0.01以下、好ましくは0.005以下にすることができ、透明性に優れたポリカーボネート樹脂組成物を得ることができる。この屈折率の差が0.01を超えると、透明性が低下し目的を達成することができない。

【0029】そして、本発明の樹脂組成物には、必要に応じて、本発明の目的を阻害しない範囲で、(C)成分として、各種の添加剤を配合することができる。例えば、各種の添加剤としては、ヒンダードフェノール系、亜リン酸エステル系、リン酸エステル系、アミン系等の酸化防止剤、ベンゾトリアゾール系やベンゾフェノン系等の紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系などの光安定剤、脂肪族カルボン酸エステル系やパラフィン系等の外部滑剤、常用の難燃剤、難燃助剤、離型剤、帯電防止剤、着色剤等が挙げられる。

【0030】本発明の樹脂組成物は、前記の成分(A)及び成分(B)と、必要に応じて成分(C)を配合し、混練することにより所望の樹脂組成物を得ることができ

第1表

原料(α -オレフィン)	生成ケトン
1-ドデセン(リニアレン12)	2-ドデカノン
1-テトラデセン(リニアレン14)	2-テトラデカノン
1-ヘキサデセン(リニアレン16)	2-ヘキサデカノン
1-オクタデセン(リニアレン18)	2-オクタデカノン

【0033】製造例2-1

[2,2-ビス(4-ヒドロキシルフェニル)ドデカンの合成] 2-ドデカノン200g(1.09モル)、ドデシルチオール6.07g(0.03モル)、フェノール410g(4.36モル)を2リットルの3つロフラスコに入れ、攪拌しながらHClガスを80ミリリットル/時間の割

る。該配合及び混練には、通常用いられている方法、例えば、リボンブレンダー、ヘンシェルミキサー、バンパリーミキサー、ドラムタンブラー、単軸スクリュー押出機、2軸スクリュー押出機、コニーダー、多軸スクリュー押出機等を用いて行うことができる。なお、混練に際しての加熱温度は、通常250~300°Cの範囲で選ばれる。かくして得られたポリカーボネート樹脂組成物は、既知の種々の成形方法、例えば、射出成形、中空成形、押出成形、圧縮成形、カレンダー成形、回転成形等を適用することができ、電気・電子機器分野、自動車分野等様々な分野の成形品を製造するのに供することができる。

【0031】

【実施例】更に、本発明を実施例および比較例により、詳しく説明する。本発明において、ケトンは、 α -オレフィンとして、リニアレン[出光石油化学(株)製]を用いWacker法で酸化し、合成した。なお、Wacker法については、Synthesis p 369, 1984 (Jiro Tsuji著)を参照した。

製造例1

【2-ドデカノンの合成】1リットルのフラスコに、PdCl₂ 5.3g, CuCl 29.7g, 水30cc及びN,N'-ジメチルホルムアミド(DMF) 210ccを入れ、酸素気流下、室温で攪拌した。1時間後、室温で激しく攪拌しながら1-ドデセン(リニアレン12) 50.5gの水10cc-DMF70cc溶液を滴下した。滴下後2時間で攪拌を止め、24時間放置した。反応生成物を3N-HCl 1リットルに注ぎ、エーテル抽出した。抽出液を飽和炭酸ナトリウム水溶液及び食塩水で洗浄し、無水の硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧蒸留して2-ドデカノンを得た。原料の α -オレフィンを変えて、同様にケトンを合成した。第1表に α -オレフィンと生成したケトンを示す。

【0032】

【表1】

合で2時間吹き込んだ。さらに、5時間、25°Cで攪拌した。サンプルを一部取り、2-ドデカノンがほぼ完全に消費されたことをガスクロマトグラフで確認したのち、水500ミリリットルを加え、80°Cで30分、加温攪拌した。水を除いたあと、さらに水500ミリリットルを加え、同様の操作を4回繰り返した。冷却しなが

ら攪拌を続けると析出物が得られた。次いで、析出物を温ヘキサンで洗浄し、冷却したのち、10~20mmHgで180°Cまで加熱し、フェノールを留去した。残渣を取り出し、目的の2,2-ビス(4-ヒドロキシルフェニル)ドデカンを得た。

【0034】製造例2-2

[2,2-ビス(4-ヒドロキシルフェニル)テトラデカンの合成] 製造例2-1において、2-ドデカノンの代わりに、2-テトラデカノンを用いた以外は、製造例2-1と同様に実施した。

【0035】製造例2-3

[2,2-ビス(4-ヒドロキシルフェニル)ヘキサデカンの合成] 製造例2-1において、2-ドデカノンの代わりに、2-ヘキサデカノンを用いた以外は、製造例2-1と同様に実施した。

【0036】製造例2-4

[2,2-ビス(4-ヒドロキシルフェニル)オクタデカンの合成] 製造例2-1において、2-ドデカノンの代わりに、2-オクタデカノンを用いた以外は、製造例2-1と同様に実施した。

【0037】製造例2-5

[3,3-ビス(4-ヒドロキシルフェニル)オクタデカンの合成] 製造例2-1において、2-ドデカノンの代わりに、3-オクタデカノン[Lancaster製]を用いた以外は、製造例2-1と同様に実施した。

【0038】製造例2-6

[2,2-ビス(4-ヒドロキシルフェニル)ノナンの合成] 製造例2-1において、2-ドデカノンの代わりに、2-ノナノン[東京化成工業(株)製]を用いた以外は、製造例2-1と同様に実施した。

【0039】製造例3

[ポリカーボネートオリゴマーの製造] 400リットルの5重量%水酸化ナトリウム水溶液に60kgのビスフェノールAを溶解し、ビスフェノールAの水酸化ナトリウム水溶液を調製した。次いで、室温に保持したこのビスフェノールAの水酸化ナトリウム水溶液を138リットル/時間の流量で、また、塩化メチレンを69リットル/時間の流量で、内径10mm、管長10mの管型反応器にオリフィス板を通して導入し、これにホスゲンを並流して10.7kg/時間の流量で吹き込み、3時間連続的に反応させた。ここで用いた管型反応器は二重管となっており、ジャケット部分に冷却水を通して反応液の排出温度を25°Cに保った。また、排出液のpHは10~11を示すように調整した。このようにして得られた反応液を静置することによって、水相を分離除去し、塩化メチレン相(220リットル)を採取して、さらに、これに塩化メチレン170リットルを加え、十分に攪拌したものをポリカーボネートオリゴマー(濃度317g/リットル)とした。ここで得られたポリカーボネートオリゴマーの重合度は2~4であり、クロロホーメイト

基の濃度は0.7Nであった。

【0040】製造例4-1

[変性ポリカーボネート(変性PC)Aの製造] 内容積50リットルの攪拌機付き容器に、ポリカーボネートオリゴマー10リットル(ビスフェノールA単位11.6モル)に、コモノマーとして2,2-ビス(4-ヒドロキシルフェニル)ドデカン425g(1.2モル)を溶解させた。そこへ水酸化ナトリウム水溶液(NaOH:72g、水:1リットル)とトリエチルアミン2.5ccを加え、60分間300rpmで反応させた。その後、上記反応系にビスフェノールA616gを水酸化ナトリウム水溶液(NaOH:360g、水:5リットル)に溶解させたもの及びp-tert-ブチルフェノール73gを混合し、塩化メチレン8リットルを加え、60分間450rpmで反応させた。反応後、塩化メチレン5リットル及び水5リットルを加え、有機相と水相を分離し、有機相をアルカリ(0.01N-NaOH)、酸(0.1N-HCl)、水の順に洗浄分離した。塩化メチレンを除きフレーク状のポリマーを得た。

【0041】製造例4-2

[変性ポリカーボネート(変性PC)Bの製造] 製造例4-1において、コモノマーとして2,2-ビス(4-ヒドロキシルフェニル)ドデカン425gの代わりに、2,2-ビス(4-ヒドロキシルフェニル)テトラデカン458gを用いた以外は、製造例4-1と同様に実施した。

【0042】製造例4-3

[変性ポリカーボネート(変性PC)Cの製造] 製造例4-1において、コモノマーとして2,2-ビス(4-ヒドロキシルフェニル)ドデカン425gの代わりに、2,2-ビス(4-ヒドロキシルフェニル)ヘキサデカン492gを用いた以外は、製造例4-1と同様に実施した。

【0043】製造例4-4

[変性ポリカーボネート(変性PC)Dの製造] 製造例4-1において、コモノマーとして2,2-ビス(4-ヒドロキシルフェニル)ドデカン425gの代わりに、2,2-ビス(4-ヒドロキシルフェニル)オクタデカン526gを用いた以外は、製造例4-1と同様に実施した。

【0044】製造例4-5

[変性ポリカーボネート(変性PC)Eの製造] 製造例4-1において、コモノマーとして2,2-ビス(4-ヒドロキシルフェニル)ドデカン425gの代わりに、3,3-ビス(4-ヒドロキシルフェニル)オクタデカン526gを用いた以外は、製造例4-1と同様に実施した。

【0045】製造例4-6

[変性ポリカーボネート(変性PC)Fの製造] 製造例4-1において、コモノマーとして2,2-ビス(4-ヒドロキシルフェニル)ドデカン425gの代わりに、2,2-ビス(4-ヒドロキシルフェニル)ノナン374gを用いた以外は、製造例4-1と同様に実施した。

【0046】製造例4-7

【ポリカーボネートG】ポリカーボネートGとして、タフロンA2200〔出光石油化学(株)製〕を用いた。

【0047】製造例4-1~7で得られたポリカーボネートA~Gのコモノマー含有率及び粘度平均分子量(M_v)を第2表に示す。また、290°Cでプレス成形(厚

さ1mm)し、アッペル屈折計を用いて屈折率(n_D)を測定した。測定結果を第2表に示す。

【0048】

【表2】

第2表

	ポリカーボネートの種類	コモノマー含有率(モル%)	粘度平均分子量M _v	屈折率n _D
製造例4-1	A	7.6	21,900	1.583
製造例4-2	B	7.7	21,800	1.581
製造例4-3	C	7.6	21,800	1.578
製造例4-4	D	7.7	21,900	1.576
製造例4-5	E	7.5	21,600	1.577
製造例4-6	F	7.8	21,800	1.585
製造例4-7	G	0	21,500	1.585

【0049】なお、コモノマー含有率及び粘度平均分子量の測定は、次に従つた。

1)コモノマー含有率(モル%)

1H-NMRで7.0~7.3ppmに見られるビスフェノールA残基の芳香族Hと1.33ppmに見られるp-tert-ブチルフェノール残基のtert-ブチル基のH及び0.82ppmに見られるコモノマー残基の長鎖アルキルのメチル基のHの強度比から求めた。

2)粘度平均分子量(M_v)

ウベローデ型粘度管にて、20°Cにおける塩化メチレン溶液の粘度を測定し、これより極限粘度[η]を求めた後、次式にて算出した。

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-5} M_v^{0.83}$$

そして、ポリカーボネートDとタフロンA2200〔ポリカーボネート、出光石油化学(株)製〕を押出機を行い、300で2:1の割合でブレンドした。このブレンド品のn_Dは1.579であった。

【0050】実施例1~8及び比較例1~5

製造例4-1~7で得られたポリカーボネートA~G

と、一部の実施例においてはタフロンA2200〔ポリカーボネート(PC)、出光石油化学(株)製〕を用い、ガラスのそれぞれを第3表に示す割合で配合しポリカーボネート樹脂組成物を調製し、30mmベント付き押出機により300°Cでペレットを作成した。なお、ガラスは押出機の原料樹脂のホッパー供給位置よりも下流側から供給した。得られたペレットは、300°Cでプレス成形し、成形品を得た。得られた成形品については、ヘーズを測定した。測定結果を第3表に示す。なお、ヘーズの測定は、厚さ3mmの試験片をJIS K-7105に準拠して測定した。また、用いたガラスは、次の2種類である。

ガラスA: ECRガラス〔ガラスファイバー、n_D=1.579、旭ファイバーグラス(株)製〕

ガラスB: MA-409C〔ガラスファイバー、n_D=1.545、旭ファイバーグラス(株)製〕

【0051】

【表3】

第3表

	変性PC		PC	ガラス		Δn_o	ヘーズ (%)
	種類	配合量 (wt%)	配合量 (wt%)	種類	配合量		
実施例1	A	70	0	A	30	0.004	23
実施例2	B	70	0	A	30	0.002	18
実施例3	C	70	0	A	30	0.001	15
実施例4	D	70	0	A	30	0.003	19
実施例5	E	70	0	A	30	0.002	17
実施例6	D	46.7	23.3	A	30	0	12
実施例7	D	60	30	A	10	0	9
実施例8	D	33.3	16.7	A	50	0	13
比較例1	F	70	0	A	30	0.006	41
比較例2	G	70	0	A	30	0.006	40
比較例3	D	46.7	23.3	B	30	0.034	90
比較例4	D	60	30	B	10	0.034	88
比較例5	D	33.3	16.7	B	50	0.034	92

【0052】

【発明の効果】以上、本発明によれば、耐衝撃強度などの機械的性質を損なわずに、透明性に優れたポリカーボネート樹脂組成物を得ることができる。したがって、本

発明のポリカーボネート樹脂組成物は、光学部品、機械部品、電機・電子部品、自動車部品などの成形に好適に用いることができる。